

早稲田大学大学院理工学研究科

# 博士論文審査報告書

## 論 文 題 目

誘電性酸化物 $\text{Pb}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$   
における相変化の結晶学的研究  
Crystallographic studies of the  
phase changes in the dielectric  
oxide system  $\text{Pb}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$

申 請 者

氏 名

浅田 敏広  
Toshihiro Asada

専攻・研究指導  
(課程内のみ)

環境資源及材料理工学専攻・材料物理研究

2005 年      3 月

固体には、圧電性等の興味深い誘電特性を示す強誘電相や反強誘電相が存在する。ここで、これらの相が、結晶構造中に存在する正負のイオンの相対変位によって常誘電相から生じる場合、その相転移は常誘電相における基準振動モードの凍結と言う立場で理解することができる。例えば、単純ペロブスカイト型酸化物での強誘電相は、単一フォノンモードにより、一方、反強誘電相については、その出現に関して複数のフォノンモードの関与が指摘されている。このため、強誘電相あるいは反強誘電相をエンド物質として持つ混晶系では、その構造中に含まれるイオンの置換を通し、これら相間の相変化、すなわち新たな強誘電変位成分や他のフォノンモードに関係する原子変位の導入を行うことができる。このような背景のもと、本博士論文では、混晶系での相変化における原子変位の導入あるいは消失に伴う結晶学的特徴の変化について、特に、新たなナノスケールでの構造の出現に興味を持ち、構造の階層性という視点から研究を行っている。本研究で取り上げた混晶系は、誘電性酸化物 $\text{Pb}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ (PTZ)である。従来の研究から、 $\text{PbTiO}_3$ のBサイトを占めるTiをZrに置換することにより、相転移温度( $T_c$ )以下の温度域において、強誘電正方晶( $F_T$ )相、強誘電菱面体晶( $F_R^H$ )相、フェリ強誘電不整合( $F_I$ )相、および反強誘電(AF)相の4つの相が出現する。このため、PTZでは、これら相間において3つの相変化が生じることになる。そこで、本博士論文では、PTZでのこれらの相変化に興味を持ち、固相法により作製した試料を用いて、その結晶学的特徴を主に透過型電子顕微鏡により明らかにしている。これらの結果をまとめた本論文は、以下の6章から構成されている。

第1章「緒言」では、誘電性固体での相転移の特徴、強誘電相転移等の相転移と低振動なフォノンモードとの関係、さらに本研究で取り上げた、PTZでの相転移に関する従来の研究を概観し、これらに基づく本研究の背景と研究目的が述べられている。

第2章「実験方法」では、本研究で実験に供したPTZ、およびPTZのPbをLaで置換したPLTZ試料の固相法による試料作製方法、作製した試料の物性評価として行った誘電率の測定方法、さらに相変化の観察に用いた透過型電子顕微鏡用試料の作製および観察方法について、その詳細が述べられている。

第3章「強誘電正方晶→強誘電菱面体晶相変化での結晶学的特徴とナノスケール強誘電分域構造」では、Zr組成 $x=0.50$ 付近に存在する、 $F_T$ 相から $F_R^H$ 相への相変化に関して、その結晶学的特徴を透過型電子顕微鏡により調べた結果について述べている。従来の研究から、この相変化は、 $[001]$ 方向に分極ベクトルを持つ $F_T$ 相に、 $[110]$ 強誘電変位成分を導入することによって生じる。観察の結果、本研究では、 $F_T$ 相と $F_R^H$ 相の中間相として存在する単斜晶( $F_M^A$ )相中に、3種類の強誘電分域構造の存在を見出している。ここで、これら分域構造の中で、 $0.51 \leq x \leq 0.53$ 組成域におけるタイプIの分域構造は、ヘリングボーンタイプの形態を有し、 $[001]$ 方向に分極ベクトルを持つ正方晶分域に、 $\langle 110 \rangle$ 変位成分を導入することによって生じたものである。一方、 $x=0.54$ 付近で現われるタイプIIの分域

構造は、大きさ 10nm 程度の分域からなり、ナノスケール強誘電分域構造とでも呼ぶべき、特異な分域構造である。暗視野像の散乱ベクトル依存性から得られた、この分域構造の特徴は、一つの強誘電領域が[111]方向に近い、ほぼ $\langle 112 \rangle$ 方向に分極ベクトルを持つ、3種類の単斜晶分域から成ること、またこれらの分域が $[\bar{1}\bar{1}1]$ 方向に沿って整列する傾向を有していることである。さらに、この分域構造は、室温からの試料の加熱により、バンド状の形態を有するタイプIIIの分域構造へと変化する。またこの分域構造の解析から、興味深いことに、タイプIIIの分域構造は、基本的にタイプIIのナノスケール強誘電分域構造と同じ特徴を有していること、その相違は、分域構造の大きさが 20nm 程度で、分域間の界面がほぼ{111}面に平行なことである。すなわち、これらの成果は、PTZにおいて見出されている顕著な圧電性が、ナノスケールでの分域構造と直接関係するものであることを示唆している。よって、このナノ分域構造の発見は、ナノスケールでの物理現象の理解に加え、工学的な視点からも重要な意義を持つものである。

第4章「強誘電菱面体晶 $\rightarrow$ フェリ強誘電不整合相変化での結晶学的特徴とナノスケール不均一状態」では、 $x=0.88$ 組成付近における、反強誘電変位と酸素八面体の回転変位の導入に関係した、 $F_R^H$ 相から $F_I$ 相への相変化について、その得られた結果を述べている。従来の研究から、 $F_I$ 相は、[001]強誘電変位と[110]反強誘電変位を含む基本構造相に、酸素八面体の $M_3$ 回転変位を導入することによって生じる。観察の結果、 $F_R^H$ 相からの相変化は、反強誘電変位の導入に関係して、強誘電単斜晶( $F_M^C$ )相、( $F_T$  + フェリ強誘電( $Fr$ )相)の共存状態、 $Fr$ 相、さらに $M_3$ 回転変位の導入により $F_I$ 相へと、4段階の過程を経て進行することが明らかにされている。ここで、これら相の中で $F_R^H$ 相に隣接して現われる $F_M^C$ 相は、 $x=0.50$ 付近の $F_M^A$ 相とは異なり、[102]方向に分極ベクトルを有し、その分域構造も丸みを帯びたものである。一方、 $F_I$ 相に隣接する $Fr$ 相については、その構造中に[001]強誘電変位成分と[110]反強誘電変位を含む、不整合相の基本構造相である。さらに興味深い特徴は、 $F_M^C$ 相と $Fr$ 相の間に( $F_T$  +  $Fr$ )の共存状態が存在することである。そこで、強誘電および反強誘電変位成分の空間分布を調べたところ、この共存状態は、ナノスケール不均一状態とでも呼ぶべき、 $F_T$ 母相中に 10nm 程度の $Fr$ 領域が一様に分布したものであり、さらにこの領域は、Zr量と共にその数のみを増加し、 $Fr$ 相へと連続的に移行することが示されている。結局、 $F_R^H$ 相への反強誘電性の導入は、強誘電相を $F_R^H$ 相 $\rightarrow F_M^C$ 相 $\rightarrow F_T$ 相と変化させると共に、ナノスケールの共存状態を経由して、強誘電性と反強誘電性の共存した $Fr$ 相を生じさせることになる。この成果は、強誘電状態への反強誘電性の導入および異なる物性を有する2相の共存状態の理解に対し、重要な意味を持つものである。

第5章「フェリ強誘電不整合 $\rightarrow$ 反強誘電相変化での結晶学的特徴と高次整合相」では、強誘電変位の消失および反強誘電変位と酸素八面体回転変位の交換によって生じる、 $F_I$ 相からAF相への相変化に関して、その結晶学的特徴を調べた結果について述べられている。本研究では、この相変化の詳細をPbの一部をLa

で置換したPLTZ試料を用いて明らかにしている。従来の研究によれば、AF相の結晶構造は、 $\Sigma_3$ 反強誘電変位と隣り合う酸素八面体が逆位相で回転する $R_{25}$ 回転変位を含んでいる。実験結果から、Laを0.01%置換した試料でのAF相は、 $\Sigma_3$ 反強誘電変位と $R_{25}$ 回転変位を含む反強誘電不整合(AF<sub>I</sub>)相を経由して、F<sub>I</sub>相から生じる。そこで本論文では、さらに0.03%La置換した試料を用いて、AF<sub>I</sub>相の詳細を検討している。その結果、常誘電(P<sub>c</sub>)相からの温度低下により、まずP<sub>c</sub>相の低温域において、 $R_{25}$ 変位を含む、大きさ10nm程度の強誘電領域が出現、その後、この領域が試料全体に成長すると同時に、強誘電変位の消失と $\Sigma_3$ 反強誘電変位の導入が行なわれ、その結果としてAF<sub>I</sub>相が生じることになる。さらに、相図中の反強誘電不整合相領域は、ナノメートルの周期を持つ4つの高次整合相から成ることも示されている。結局、F<sub>I</sub>相からAF<sub>I</sub>相への相変化は、まずM<sub>3</sub>から $R_{25}$ への回転変位の交換と強誘電成分の消失により、 $\Sigma_3$ 反強誘電変位によって特徴付けられる高次整合相が出現し、その後これら整合相間の逐次相転移を通して進行することになる。すなわち、これら得られた成果は、物性と不整合および整合性との関係の理解に対し、重要な貢献が期待される。

第6章「総括」では、相変化における構造の階層性という視点に立ち、ナノスケールでの構造に注目して、本研究で得られた結果の総括を行っている。

以上、要するに本論文では、誘電性固体 $\text{Pb}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ (PTZ)における(1) $\text{F}_T \rightarrow \text{F}_R^H$ 、(2) $\text{F}_R^H \rightarrow \text{F}_I$ 、および(3) $\text{F}_I \rightarrow \text{AF}$ の3つの相変化に注目し、これら相変化での原子変位の導入および消失に伴う結晶学的特徴の変化について、主に透過型電子顕微鏡を用いてその詳細を明らかにし、さらに得られた結果を構造の階層性、特にナノスケールでの構造に注目して検討を行っている。その結果、(1)の相変化ではナノスケール強誘電分域構造、(2)ではナノスケール不均一状態、さらに(3)においてはナノスケールの周期を持つ高次整合相の存在を明らかにしている。すなわち、このことは、PTZでの相変化が、ナノスケール構造の系統的な変化を通して生じることを示している。このため、これらの成果は、誘電性固体でのナノスケールにおける物理現象に対して新たな視点を提供し、固体物理の発展に寄与するものである。さらに、工学的応用がなされているPTZでの圧電性の理解にも、多大な貢献が期待される。よって、本論文は、博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。

2005年2月

審査員

(主査)	早稲田大学教授	工学博士	(東京工業大学)	小山	泰正
	早稲田大学教授	理学博士	(早稲田大学)	一ノ瀬	昇
	早稲田大学教授	理学博士	(早稲田大学)	上江洲	由晃